

35.C15601



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Hideo Kato

Application No.: 09/910,928

Filed: July 24, 2001

For: OPTICAL, ADDITIONAL  
FILMS AND OPTICAL  
ELEMENTS

)  
:  
) Examiner: NYA

)  
:  
) Group Art Unit: 1755

)  
:  
)  
:  
) November 9, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**RECEIVED**  
NOV 15 2001  
TC 1700

CLAIM TO PRIORITY

Sir:


Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

A certified copy of the priority document is enclosed.

2000-227080, filed July 27, 2000

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicant  
Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 215731 v 1

FO 15601 US/jn



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 7月27日

RECEIVED

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-227080

NOV 15 2001

TC 1700

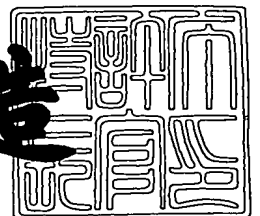
出 願 人  
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 8月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3073169

【書類名】 特許願

【整理番号】 4216021

【提出日】 平成12年 7月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/08

【発明の名称】 光学付加膜及び光学素子

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 加藤 日出夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学付加膜及び光学素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素を含有する石英、の薄膜を一層以上有する光学付加膜

【請求項2】 前記フッ素を含有する石英、の薄膜中のフッ素の濃度が、0.1mol%以上、10mol%以下である請求項1記載の光学付加膜。

【請求項3】 前記フッ素を含有する石英、の薄膜の $F_2$ レーザー光に対する屈折率が、1.60～1.80である請求項1記載の光学付加膜。

【請求項4】 前記光学付加膜が $MgF_2$ 、 $LiF$ 及び $Na_3AlF_6$ からなる群より選択された材質の膜をさらに有する請求項1～3のいずれか一項に記載の光学付加膜

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の光学付加膜を表面に有する光学素子。

【請求項6】 前記光学素子が蛍石からなる請求項5記載の光学素子。

【請求項7】 前記光学素子がフッ素を含有する石英からなる請求項4記載の光学素子。

【請求項8】 請求項5～7のいずれか一項に記載の光学素子を構成部品として含む $F_2$ レーザーリソグラフィー用の光学装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は例えば真空紫外リソグラフィーで特に $F_2$ レーザーリソグラフィーで用いるのに好適な光学付加膜、該光学付加膜を用いた光学素子、さらに、該光学素子を用いた光学装置に関する。

【0002】

ここで、光学付加膜とは、光学素子表面に形成される反射防止膜、反射膜及び保護膜のことを示すものとする。

【0003】

## 【従来の技術】

従来のi線 (365 nm)、KrFレーザー (248 nm) リソグラフィーに関してみれば、そこで使用されている投影露光装置、照明装置、測定装置の光学系に使用しうるレンズ、光学素子の硝材、反射防止膜材、環境等は従来の延長線上に乗っており従来の技術の適用で対応が可能であった。

## 【0004】

ところが真空紫外域でのリソグラフィーは酸素、水分等による光の吸収が大きいために真空、あるいは窒素、ヘリウム等のガス置換が必要となっている。

## 【0005】

193 nmのArFレーザーリソグラフィーにおいてはそれでも硝材、反射防止膜材は従来から使用している石英、蛍石が使用できるし、金属の弗化物、酸化物もある程度の選択が可能であった。

## 【0006】

ArFレーザー用の光学素子用材料としては石英 ( $\text{SiO}_2$ ) が用いられてきた。それは、石英 ( $\text{SiO}_2$ ) のArFエキシマレーザーに対する透過率が90%と高く、温度、湿度等の変動に対して安定した性質を有しているからであった。しかし、波長157 nmの $\text{F}_2$ レーザーになると、石英 ( $\text{SiO}_2$ ) の透過率は極端に低下し光学材料として用いることは不可能である。

## 【0007】

ところが $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィーでは157 nmの光線を十分に透過できる硝材は蛍石 ( $\text{CaF}_2$ ) に限られてしまい光学素子の設計に支障が出ている。

## 【0008】

さらに、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィーでは光学付加膜に関しても問題点を有している。一般に反射防止膜は光学素子材料よりも屈折率の小さい材料と光学素子材料よりも屈折率の大きい材料とを組み合わせた多層構造とすることで単層構造の反射防止膜よりも大きい反射防止効果を得ている。

## 【0009】

しかし、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィーでは、反射防止膜用材料として蛍石よりも屈折率の大きな材料が見つからず、結局蛍石よりも屈折率の小さい弗化マグネシ

ウム ( $\text{MgF}_2$ ) あるいは弗化リチウム ( $\text{LiF}$ ) を単層で用いる他なかった。

【0010】

特開平10-272570号公報では、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィーで用いることができるレチクル材料が提案されている。それは、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ などの金属フッ化物の結晶を、結晶軸を特定の方に配向させて用いるものである。特開平10-272570号公報は、 $\text{F}_2$ レーザーの利用可能性を開いた点で非常に意義深い、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィー用のレチクル材料を提案したのみに止まっている。

【0011】

上述のように、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィー技術が実用化されるためには、数多くの問題点が克服されなければならない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

上述の問題点の一つが、 $\text{F}_2$ レーザー用の光学装置に用いる光学付加膜の材質である。

【0013】

現状の選択肢は光学素子としては蛍石、光学付加膜としては $\text{MgF}_2$ 及び $\text{LiF}$ のみである。しかし、光学付加膜の材料としての $\text{MgF}_2$ 及び $\text{LiF}$ はどちらも蛍石よりも屈折率が小さいために、光学付加膜としては単層構造しか選択できなかった。このために、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィー用の光学付加膜の材料として、蛍石よりも高い屈折率を有し、 $\text{MgF}_2$ 又は $\text{LiF}$ と組み合わせて、多層構造の光学付加膜（反射防止膜、反射膜、保護膜）を作成可能な材料が求められている。

【0014】

そこで、本発明者らは、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィーで用いることが可能な光学付加膜（反射防止膜、反射膜等）及び光学素子を提案することを本発明の課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明らは、上述の問題点を解決するために鋭意研究を行ない、 $\text{F}_2$ レーザーリ



ソグラフィーに用いる投影露光装置、照明装置、測定装置の光学系に画期的な性能向上をもたらし、強いては半導体等の微細加工、生産性の向上に貢献するために有効な要素技術を開発することに成功した。

【 0 0 1 6 】

本発明は、フッ素を含有する石英、の薄膜を 1 層以上有する光学付加膜を提供する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、前記フッ素を含有する石英、の薄膜中のフッ素の濃度が、 0 . 1 mol% 以上、 1 0 mol% 以下である前記光学付加膜を提供する。

【 0 0 1 8 】

また本発明は、前記フッ素を含有する石英、の薄膜の  $F_2$  レーザー光に対する屈折率が、 1 . 6 0 ~ 1 . 8 0 である前記光学付加膜を提供する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、前記光学付加膜が  $MgF_2$ 、LiF 及び  $Na_3AlF_6$  (氷晶石) からなる群より選択された材質の膜をさらに有する前記光学付加膜を提供する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、前記の光学付加膜を表面に有する光学素子を提供する。

【 0 0 2 1 】

また、本発明は、前記光学素子が蛍石からなる前記光学素子を提供する。

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、前記光学素子がフッ素を含有する石英からなる前記光学素子を提供する。

【 0 0 2 3 】

また、本発明は、前記光学素子を構成部品として含む  $F_2$  レーザリソグラフィ用の光学装置を提供する。

【 0 0 2 4 】

ここで、光学付加膜とは、光学素子表面に形成される反射防止膜、反射膜及び保護膜のことを示すものとする。

【 0 0 2 5 】

## 【発明の実施の形態】

我々は、 $F_2$ レーザーリソグラフィ用の光学素子表面で光学付加膜（例えば、反射防止膜または反射膜）の膜材としてフッ素を含有する石英（以下「 $SiO_2:F$ 」とも記載する。）を提案する。

## 【0026】

本発明者らは、石英膜に所定量のフッ素を含有することで、石英膜の $F_2$ レーザーに対する透過率を飛躍的に高めることに成功した。厚さ $1\mu m$ のノンドープの石英膜の $F_2$ レーザーに対する透過率は10%以下であるのに対し、Fを1mol%程度ドープした石英膜は、 $F_2$ レーザーに対する透過率が90%程度まで上昇する。

## 【0027】

フォトリソグラフィ用の光学素子材料は一般的に目的波長の光に対して90%以上の透過率が求められる。フッ素をドープした石英膜の $F_2$ レーザーに対する透過率は、これ以上であり $F_2$ レーザー用の光学素子材料として使用可能である。

## 【0028】

フッ素を含有する石英膜は157nmの $F_2$ レーザー光に対する透過率が、膜厚が $1\mu m$ の場合、90%以上であることが望ましい。さらに、95%以上であればより望ましく、99%以上であれば最も望ましい。

## 【0029】

また、フッ素を含有する石英膜は、少なくとも、蛍石よりも大きな屈折率を有することが望ましい。これは、波長157nmの $F_2$ レーザーに対する蛍石の屈折率( $n$ )は1.56程度であり、蛍石よりも屈折率の小さい $MgF_2$  ( $n=1.47$ )、 $LiF$  ( $n=1.49$ ) 及び $Na_3AlF_6$  ( $n=1.48$ ) と積層構造とすることで、より、効率的な光学付加膜を得ることが可能となるからである。

## 【0030】

より具体的には、 $SiO_2:F$ 膜の屈折率は1.6~1.8であることが望ましい。

## 【0031】

一例を挙げると、Fを1mol%含有した $SiO_2:F$ 膜の $F_2$ レーザー光に対する屈折

率は 1.65 であり、この  $\text{SiO}_2:\text{F}$  膜と  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$  膜とを組み合わせることで効率的な、光学薄膜を得ることができる（実施例参照）。

【0032】

フッ素を含有する石英 ( $\text{SiO}_2:\text{F}$ ) を  $\text{F}_2$  レーザリソグラフィ用の反射防止膜または反射膜として用いるためには、石英膜中の F の含有量は、0.1 mol% ~ 10 mol% であることが望ましい。

【0033】

F 濃度が 0.1 mol% 以上であれば、フッ素を含有する石英膜は  $\text{F}_2$  レーザーに対して実用上許容できる透過率を有する。また、F 濃度が 10 mol% 以下であれば、安定した光学特性（屈折率、透過率等）と膜物性を維持することが可能である。

【0034】

また、F の含有量は 1 mol% 以上、10 mol% 以下の範囲であればより一層望ましい。

【0035】

また、光学付加膜（反射防止膜、反射膜）又は光学素子材料としてのフッ素を含有する石英においては、フッ素は場所によらず一定の濃度で存在することが望ましい。フッ素が面内及び深さ方向で一定濃度であれば、屈折率及び透過率を始めとする光学特性及び膜物性が場所により揺らぐことはない。

【0036】

フッ素を含有する石英膜の成膜は、石英膜を成膜するとともに、その石英膜中に、上述した濃度範囲の F を含有させることが可能な公知の方法の中から任意に選択可能である。

【0037】

例えば、化学的気相成長法（CVD）、スパッタ成膜法、イオンビームスパッタ成膜法、反応性スパッタ成膜法、電子線加熱蒸着法等が挙げられる。

【0038】

これらの方法によりフッ素を含有する石英 ( $\text{SiO}_2:\text{F}$ ) 膜の成膜を行なう際は、膜中で F 濃度にバラツキ（面内及び深さ方向）が生じないようにすることが重要である。

## 【0039】

例えば、反応性スパッタ成膜法で成膜を行なう場合はスパッタ用のターゲットとして石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 又は弗素を含有した石英 ( $\text{SiO}_2 : \text{F}$ ) を用いることが望ましい。スパッタガスとしては不活性ガス ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Kr}$ 等) を、反応ガスとしては、フッ素ガス ( $\text{F}_2$ ) を用いることが望ましい。

## 【0040】

また、スパッタ成膜を行なう場合には、あらかじめ、別の方法でFをドーブした石英 ( $\text{SiO}_2 : \text{F}$ ) をターゲットとして用い、スパッタガスとして不活性ガス ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Kr}$ 等) を用いて、ターゲットのスパッタリングを行なうことが望ましい。

## 【0041】

スパッタ現象を利用したこれらの成膜法においては、選択スパッタ等の影響によりターゲットの組成と、成膜された膜の組成が一致しないことが多いので、目的とするF濃度の膜が得られるようにフッ素の補足を行うことが望ましい。

## 【0042】

また、フッ素を含有する石英 ( $\text{SiO}_2 : \text{F}$ ) 膜とフッ化金属、具体的には  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 等のいずれかとの組み合わせからなる多層の膜を積層した膜も本発明の光学付加膜の一つの形態である。

## 【0043】

特に、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィー用の光学付加膜としては、 $\text{SiO}_2 : \text{F}$ 膜と  $\text{LiF}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{CaF}_2$ とを積層する構造とすればより一層望ましい。

## 【0044】

$\text{F}_2$ レーザーリソグラフィー用の積層構造の光学付加膜を例示する。2層構造とする場合には、 $\text{MgF}_2$  (265Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) / 蛍石 (光学素子)、 $\text{LiF}$  (265Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) / 蛍石 (光学素子) 及び  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (265Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) / 蛍石 (光学素子) の構造を有することが望ましい。尚、それぞれの層の膜厚は157nm ( $\text{F}_2$ レーザー光波長) の干渉膜の条件より求めたものである。

## 【0045】

また、4層構造とする場合には、 $\text{MgF}_2$  (434Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) /  $\text{MgF}_2$  (434Å) /  $\text{SiO}_2$  (238Å) : F / 蛍石 (光学素子)、 $\text{LiF}$  (434Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) /  $\text{LiF}$  (434Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) / 蛍石 (光学素子)、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (434Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) /  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (434Å) /  $\text{SiO}_2 : \text{F}$  (238Å) / 蛍石 (光学素子) の構造を有することが望ましい。尚、それぞれの層の膜厚は157nm ( $\text{F}_2$ レーザー光波長) の干渉膜の条件より求めたものである。

## 【 0 0 4 6 】

また、本発明の光学付加膜はレンズ表面に限らず、回折格子、ミラー及びフィルターの表面に設置することで回折効率の向上、反射率の増加に大きな効果が期待できる。

## 【 0 0 4 7 】

また、これらの光学付加膜を表面に有する光学素子 (回折格子、レンズ、ミラー、フィルター) も本発明の一つの形態である。

## 【 0 0 4 8 】

また、これらの光学素子を部品として使用した光学装置も本発明の一つの形態である。ここで、光学装置とは、 $\text{F}_2$ レーザーリソグラフィーに用いる投影露光装置、照明装置、測定装置等を示す。

## 【 0 0 4 9 】

## 【実施例】

次に実施例をもってさらに詳しく説明する。

## 【 0 0 5 0 】

## (実施例 1)

直径20mmφの円形のBO (Binary Optics) レンズの作成を行った。

## 【 0 0 5 1 】

ここでBOレンズとは回折格子の一種であり、半導体用光学装置中では、分光器の分光素子として使用されるものである。BOレンズは、階段状の回折格子を有しており、色消し効果、非球面効果が望まれるために紫外光を用いる光学系への応用が期待されている。

## 【 0 0 5 2 】

本B Oレンズは、設計上は使用波長1 5 7 nmのF<sub>2</sub>レーザー用を想定したもので、B0素子単位すなわち輪帯の数は約1 8 0 0本である。各輪帯はそれぞれ8段の階段状のB0形状をもっている。

## 【 0 0 5 3 】

図1、図2はそれぞれB0レンズと8段B0素子単位の模式図である。最外殻の輪帯は設計値で各段の幅が0.35 μm、高さが0.04 μmである。輪帯すなわち素子単位の幅と高さはそれぞれ2.8 μm、0.28 μmである。

## 【 0 0 5 4 】

このB Oレンズは図3に示した2インチφ、4mm厚の蛍石の基板1から作成した。KrF (λ=248nm) 用のステッパーを使用して、異なる間隔を有するクロムマスク (11~13) のパターンをB0基板上のネガ型のフォトリソに縮小して焼き付けを行ない、現像されたレジストパターンをマスクとしてドライエッチング法を用いて蛍石基板をエッチング加工することにより得られた。ドライエッチング用のガスはアルゴンと水素の混合ガスである。

## 【 0 0 5 5 】

図4は本B Oレンズを作成するために必要とした3枚のマスク (11~13) である。上記プロセスをマスクを変更しながら3回繰り返すことにより作成された8段の階段状のB0レンズを作成した。

## 【 0 0 5 6 】

次に8段のB0素子の表面及び裏面に本発明のSiO<sub>2</sub>: F製の反射防止膜を成膜した (図5)。

## 【 0 0 5 7 】

成膜は、反応性スパッタ成膜法で行なった。スパッタリングターゲットとしては、合成石英板を用いた。また、成膜装置としては、RF方式のスパッタ成膜装置 (アルバック社製 型番SBR-110) を用いた。

## 【 0 0 5 8 】

スパッタリング成膜は表1の条件で行なった。

## 【 0 0 5 9 】

なお、本発明のSiO<sub>2</sub>: F膜の物性の評価を行なうために、B O素子と同じ材料

の平板型の基板上（以下、テストサンプルと言う。）も同時に成膜室に導入して成膜を行なった。

【0060】

【表1】

表1

成膜条件	値
スパッタリングターゲット	SiO <sub>2</sub>
成膜室の圧力	4 Pa
基板温度（BO素子の温度）	22℃
スパッタガス及び反応ガス	10vol%F <sub>2</sub> 含有 Ar ガス 20 s c c m
成膜時間	7.6 min
印加高周波周波数	13.56 MHz
印加高周波電力	100 W

【0061】

このようにして堆積したSiO<sub>2</sub>:F膜の物性を評価した。尚、物性の評価はテストサンプルで行なった。

【0062】

テストサンプルの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、SiO<sub>2</sub>:F膜の膜厚は238 Åであった。

【0063】

また、SiO<sub>2</sub>:F膜中のF濃度をラマン分光測定法で評価したところ、F濃度は1 mol %程度であった。さらに、SiO<sub>2</sub>:F膜中での、Fの深さ方向分布についてSIMS (Secondary ion mass spectrometry) のデプスプロファイル分析を行なったところ、SiO<sub>2</sub>:F膜中でFは一定濃度であることが明らかとなった。

【0064】

また、SiO<sub>2</sub>:F膜の屈折率を波長200～300 nmでエリプソメーターを用いて測定し、測定結果を外挿したところ、F<sub>2</sub>レーザー光（157nm）では1.65程度であった。

【0065】

$\text{SiO}_2$ :F膜の成膜終了後、成膜装置より取り出すことなく連続して、弗化リチウム(LiF)の成膜を行なった。成膜条件を表2に示す。

【0066】

【表2】

表2

成膜条件	値
スパッタリングターゲット	LiF
成膜室の圧力	2 Pa
基板温度 (B0素子の温度)	22℃
スパッタガス及び反応ガス	10vol%F <sub>2</sub> 含有 Ar ガス 10 s c c m
成膜時間	9.7 min
印加高周波周波数	13.56 MHz
力	100 W

【0067】

成膜されたLiF膜についても物性の評価を行なった。

【0068】

テストサンプル断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、LiF膜の膜厚は263 Åであった。

【0069】

このB0素子の回折効率を回折効率測定装置を使用して測定したところ、反射防止膜防止膜を設置しない場合に比べて、平均して14%の回折効率の向上が見られた。

【0070】

(実施例2)

波長が157nmのF<sub>2</sub>レーザー用の蛍石を基材としたレンズ2の表面に「MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:F/レンズ表面」という構造を有する反射防止膜5を成膜した(図6)。レンズ2は、F<sub>2</sub>リソグラフィー用のレンズであり、レンズ径が100mm、最も厚い部分における厚さは10mmである。

【0071】



本実施例では、RFスパッタ法によりフッ素を含有した石英製ターゲットをスパッタすることにより、 $\text{SiO}_2:\text{F}$ 膜を238 Å成膜した。

$\text{SiO}_2:\text{F}$ 膜の堆積条件を表3に示す。

【0072】

【表3】

表3

成膜条件	値
スパッタリングターゲット	$\text{SiO}_2:\text{F}$
成膜室の圧力	2 Pa
基板温度（レンズの温度）	22℃
スパッタガス及び反応ガス	Ar ガス、10 s c c m
成膜時間	6.9 min
印加高周波周波数	13.56 MHz
印加高周波電力	100 W

【0073】

成膜後の $\text{SiO}_2:\text{F}$ 膜中のF濃度をラマン分光測定法で評価したところ、F濃度は1 mol %程度であった。さらに、 $\text{SiO}_2:\text{F}$ 膜中での、Fの深さ方向分布についてSIMS (Secondary ion mass spectrometry) のデプスプロファイル分析を行ったところ、 $\text{SiO}_2:\text{F}$ 膜中でFは一定濃度であることが明らかとなった。

【0074】

また、 $\text{SiO}_2:\text{F}$ 膜の屈折率を波長200～300 nmでエリプソメーターを用いて測定し、測定結果を外挿したところ、 $\text{F}_2$ レーザー光 (157nm) では1.65程度であった。

【0075】

さらに上層に同様の手段で弗化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 膜を263 Å積層堆積した。この時の成膜条件を表4に示す。

【0076】

【表 4】

表 4

成膜条件	値
スパッタリングターゲット	MgF <sub>2</sub>
成膜室の圧力	2 Pa
基板温度（レンズの温度）	22℃
スパッタガス及び反応ガス	Ar ガス、10 s c c m、
成膜時間	19min
印加高周波周波数	13.56MHz
印加高周波電力	100W

【0077】

同様にレンズ裏面にも2層の反射防止膜5を設置した。

【0078】

完成したレンズの157nmのF<sub>2</sub>レーザー光における透過率を測定したところ、中心部で約8%透過率が向上した。

(実施例3)

分光測定装置の光路に使用する反射ミラーの表面に「MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>:F/ミラー表面」の構造を有する膜を反射膜6として設けた(図7)。

【0079】

ガラス基板3上に成膜されたアルミニウム(Al)蒸着膜4上に実施例1で用いたと同様のスパッタ装置を使用して、反射膜6としてフッ素を含有する石英(SiO<sub>2</sub>:F)膜を265Å積層堆積した。この膜厚(265Å)は157nmの光線の干渉膜の条件から求めた膜厚である。

SiO<sub>2</sub>:F膜の積層条件は、実施例1と同様である。

MgF<sub>2</sub>膜の成膜条件を表5に示す。

【0080】

【表 5】

表 5

成膜条件	値
スパッタリングターゲット	MgF <sub>2</sub>
成膜室の圧力	2 Pa
基板温度（反射ミラーの温度）	2 2 °C
スパッタガス及び反応ガス	10vol%F <sub>2</sub> 含有 Ar ガス 1 0 s c c m
成膜時間	1 1 . 1 m i n
印加高周波周波数	1 3 . 5 6 M H z
印加高周波電力	100 W

## 【 0 0 8 1 】

このようにして得られた反射増加ミラー（図 7）の反射率を測定したところ、入射角 4 5 度において F<sub>2</sub> レーザー光の反射率はが 7 % 増強したことが確認された。

## 【 0 0 8 2 】

従来は、F<sub>2</sub> レーザー用のミラーとしては、Al 膜を露出状態で用いる方法しか選択がなかった。それは、表面に光学付加膜を成膜すると、ミラーの反射率が大きく低下してしまうからであった。このために、従来法におけるミラーの寿命は短く頻繁に交換を行なわねばならなかった。

## 【 0 0 8 3 】

しかし、本発明の光学付加膜を Al ミラー表面に成膜することで、ミラーの寿命を従来の 2 倍以上とすることが可能となった。

## （実施例 4）

実施例 3 と同じ形状のレンズを 4 mol% のフッ素を含有する石英（SiO<sub>2</sub> : F）を材料として作成した。さらに、このレンズ表面（表面及び裏面）に、「LiF / SiO<sub>2</sub> : F / LiF / SiO<sub>2</sub> : F / レンズ表面」の 4 層の積層構造を有する反射防止膜 5 を形成した。SiO<sub>2</sub> : F 及び LiF の成膜条件は実施例 1 と同様である。

## 【 0 0 8 4 】

成膜後の SiO<sub>2</sub> : F 膜中の F 濃度をラマン分光測定法で評価したところ、F 濃度

は 1 m o l % 程度であった。さらに、 $\text{SiO}_2$ :F 膜中での、F の深さ方向分布について SIMS (Secondary ion mass spectrometry) のデプスプロファイル分析を行ったところ、 $\text{SiO}_2$ :F 膜中で F は一定濃度であることが明らかとなった。

## 【 0 0 8 5 】

また、 $\text{SiO}_2$ :F 膜の屈折率を波長 2 0 0 ~ 3 0 0 nm でエリプソメーターを用いて測定し、測定結果を外挿したところ、 $\text{F}_2$  レーザー光 (157nm) では 1 . 6 5 程度であった。

## 【 0 0 8 6 】

$\text{F}_2$  レーザー光の透過率を測定したところ予想通りに 8 % 近い透過率の向上が確認された。

## (実施例 5)

実施例 1、2、3 においてフッ素を含有する石英 ( $\text{SiO}_2$ :F) 膜と、弗化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 膜、弗化リチウム ( $\text{LiF}$ ) 膜の成膜方法を抵抗加熱式の蒸着法に変更して光学付加膜を作成したが、実施例 1、2、3 と同様に回折効率の向上、透過率の向上、反射率の増強が確認された。

## (実施例 6)

実施例 5 で作成した反射防止膜を  $\text{F}_2$  レーザーを使用した半導体製造用の投影焼付け装置 (ステッパー、スキャナー) の光学素子 (レンズ、ミラー、回折格子) の表面に成膜した。その結果、レンズでは透過率が 8 % 近く増加し、ミラーでは反射率が 8 % 近く増加し、回折格子では 1 5 % 近く回折効率が増加した。

## 【 0 0 8 7 】

これらの光学素子に施した処理により投影焼き付け装置全体としての  $\text{F}_2$  レーザーに対する透過率が向上し、従来よりも高密度の半導体素子を製造することが可能となった。

## 【 0 0 8 8 】

## 【発明の効果】

本発明では、 $\text{SiO}_2$ :F を材料として用いることにより、 $\text{F}_2$  レーザーに対して非常に優れた光学特性を有する光学付加膜 (反射膜、反射防止膜、保護膜) 及び、光学素子を提供することが可能となった。

【 0 0 8 9 】

また、本発明の光学付加膜及び／又は光学素子を用いて、F<sub>2</sub>レーザーリソグラフィ用の光学装置を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

BOレンズの模式図を示す。

【図 2】

8段のBOレンズの断面図を示す。

【図 3】

BOレンズ作成前のBOレンズ用基板を示す。

【図 4】

BOレンズとBOレンズの作成に用いる3枚のマスクの断面図を示す。

【図 5】

本発明の反射防止膜を表面と裏面に成膜したBOレンズの断面図を示す。

【図 6】

本発明の反射膜を有するレンズ断面図を示す。

【図 7】

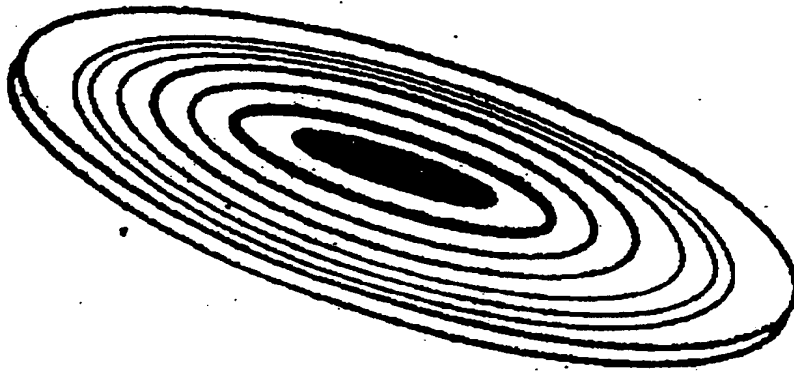
本発明の反射膜を表面に有するミラーを示す。

【符号の説明】

- 1 : 基板
- 2 : レンズ
- 3 : ガラス基板
- 4 : 蒸着膜 (Al)
- 5 : 反射防止膜
- 6 : 反射膜
- 11 ~ 13 : クロムマスク

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



(a)

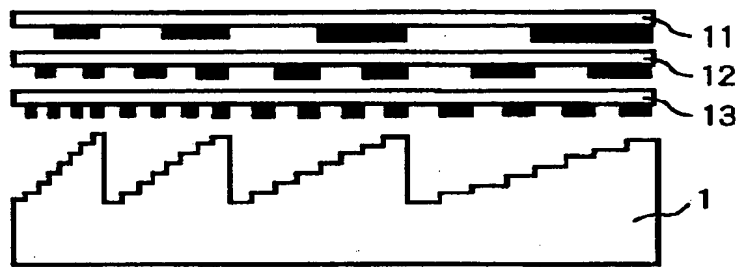


(b)

【図3】



【图 4】



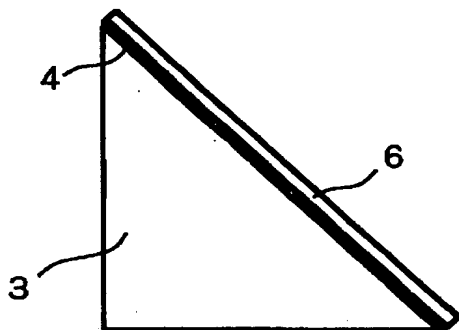
【图 5】



【图 6】



【图 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明はF<sub>2</sub>レーザーリソグラフィーで用いることが可能な光学付加膜（反射膜、反射防止膜、保護膜）及び光学素子、を提案することを課題とする。

【解決手段】 本発明では、フッ素を含有する石英、の薄膜を少なくとも有してなるF<sub>2</sub>レーザーリソグラフィー用の光学付加膜及び光学素子を提供する。また、これらの反射膜、反射防止膜、光学素子を用いたF<sub>2</sub>レーザーリソグラフィー用の光学装置を提供する。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社